Die Legierungen: Mangan-Wismut, Mangan-Zink und Mangan-Silber

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Paul Siebe

aus Uelzen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Göttingen 1919

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

1919

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät Göttingen.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1919.
Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Sonderabdruck aus Z. anorg. u. allgem. Chem. Bd. 108.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 449

Die Untersuchung der Mangan-Wismutlegierungen war vor längerer Zeit im hiesigen Institut von Robert S. Williams in Angriff genommen, doch wegen erheblicher Schwierigkeiten nicht zu Ende geführt worden. Einen Teil der von ihm hergestellten Legierungen konnte ich als Vergleichsobjekte benutzen.

Das Verhalten von Zink zu Mangan war bisher vollständig unbekannt. Man konnte in Analogie des Verhaltens von Zink zu Eisen, Nickel und Kobalt das Auftreten von Verbindungen erwarten und, da das Zink so flüchtig ist, war kaum Aussicht vorhanden, manganreiche Zinklegierungen herzustellen. Durch eine Verwechslung im hiesigen Institut beim Zusammenschmelzen von Mangan mit einem anderen Metall, an dessen Stelle Zink genommen wurde, stellte sich heraus, daß Zink und Mangan bis zu einem relativ hohen Mangangehalt Mischkristalle bilden. Diesem Zufallsbefund bin ich nachgegangen.

Das Verhalten der Mangan-Silberlegierungen zu chemischen Agenzien habe ich im Anschluß an die neuen Entdeckungen von G. Tammann im Gebiete der Mischkristalle bearbeitet.

I. Das Zustandsdiagramm und die Struktur der Mangan-Wismutlegierungen.

Ein Zustandsdiagramm der Mangan-Wismutlegierungen war bisher nicht ausgearbeitet. Die Legierungen stellte ich aus Kahlbaumschen Wismut und aluminothermisch gewonnenem Mangan her. Eine Analyse des Mangan ergab:

$$Si = 0.5\%, \qquad Fe = 0.6\%, \qquad Al = 3\%.$$

Die Reguli, je 20 gr wurden in HALDENWANGER Schmelzrohren im elektrischen Ofen hergestellt, und Abkühlungskurven aufgenommen. Um alles Mangan in Lösung zu bekommen, mußten auch die Wismutreichen Legierungen bis über den Schmelzpunkt des Mangan erhitzt werden. Die Schmelzen wurden in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt, um eine Oxydation möglichst zu vermeiden. Bis 30% Mn trug ich zuerst Wismut ins Schmelzrohr ein und brachte, sobald das Wismut geschmolzen war, das Mangan hinzu; bei den Legierungen von höherem Mangangehalt als 30% schmolz ich zuerst das Mangan und brachte das Wismut in das geschmolzene Mangan. Denn so wurde erreicht, daß in möglichst kurzer Zeit eine homogene Schmelze, in der alles Mangan gelöst war, entstand. Erhitzte man die Schmelzen etwas länger auf 1300°, so wurde das Schmelzrohr und das Schutzrohr des Thermoelementes stark aufgelöst, und die Verluste durch Oxydation und Verdampfung waren beträchtlich. Bei meiner Versuchsanordnung hielten sie sich zwischen 2 und 3%.

In der Tabelle 1 sind die Temperaturen der thermischen Effekte nebst Zeitdauer der Haltepunkte verzeichnet. Die Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers umgerechnet. Man sieht, daß die Haltepunkte *M, L, K, I* und *G* nicht, wie es sein sollte, bei derselben Temperatur eintreten, sondern beträchtliche

Tabelle 1.

Gew. % Mn	Temp. d. Beginns d. Kristallis. in °	Temp. d. Haltepunkt *M* in °	Zeitdauer d. Haltepunkt *M* in ″	Temp. d. Haltepunkt *L* in °	Zeitdauer d. Haltepunkt *L* in ″	Temp. d Haltepunkt *K* in °	Zeitdauer d. Haltepunkt *K* in ″	Temp. d. Haltepunkt *I* in °	Zeitdauer d. Haltepunkt *I* in ″	Temp. d. Haltepunkt *G* in °	Zeitdauer d. Haltepunkt *G* in ″
0	—	265	160	—	—	—	—	—	—	—	—
5	315	264	135	—	—	—	—	—	—	—	—
6	374	262	117	—	—	—	—	—	—	—	—
8	405	256	105	—	—	—	—	—	—	—	—
10	520	265	105	434	16	—	—	—	—	—	—
12	630	256	100	440	35	560	5	—	—	—	—
15	809	255	95	445	23	579	10	—	—	—	—
20	—	267	90	452	20	583	8	1070	klein	—	—
22	—	260	70	450	15	600	7	1040	klein	—	—
25	—	256	50	443	10	597	7	1034	klein	1222	klein
30	—	260	30	450	10	600	7	1064	7	1252	klein
50	—	259	25	444	8	608	7	1058	30	1263	20
60	—	259	20	425	8	610	6	1010	35	1250	30
70	—	259	17	439	8	596	6	1024	40	1244	30
85	—	252	15	446	7	595	5	1037	80	1259	40
90	—	252	13	441	6	570	5	1044	60	1265	45
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1267	46
	Mittel:	259	—	442	—	597	—	1043	—	1252	—

Differenzen aufweisen. Dies liegt daran, daß die einzelnen Legierungen sehr zu Unterkühlungen neigen. Beim Haltepunkt M konnte dies oft festgestellt werden, es fanden sich Unterkühlungen bis 10°. Bei den Haltepunkten L, K und I ist die frei werdende Wärmemenge außerdem nicht so groß, um das Thermoelement den in Wirklichkeit höher liegenden Haltepunkt anzeigen zu lassen. Ein anderer Grund liegt auch darin, daß das Platin des Thermoelement von Wismutdämpfen und der H_2 Atmosphäre stark angegriffen wird. Bei jedem Versuch mußte ich das Thermoelement mindestens einmal reparieren und nochmals aichen.

Die Zeitdauer der Haltepunkte L und insbesondere K sind sehr gering. Auf den Abkühlungskurven treten bei den betreffenden Temperaturen nur Knicke auf, infolgedessen sind diese Zeitdauern der entsprechenden Reaktionen sehr unsicher. Aber auch bei den anderen Haltepunkten ist die Bestimmung der Zeitdauer in diesem Falle nicht genau auszuführen, weil sich in Schmelzen mit mehr als 23% Mn zwei Schichten bilden, in denen die Kristallisation bei sehr verschiedenen Temperaturen vor sich geht. In Wismut-reichen Schmelzen befand sich die Lötstelle des Thermoelements in der Wismut-reichen Schicht, in Mangan-reichen Legierungen in der Mangan-reichen Schicht. Entfernt sich die Lötstelle des Thermoelementes von der Schicht, in der die Kristallisation vor sich geht, so wird dadurch die Zeitdauer des Haltepunktes naturgemäß verkleinert; sie hängt also bei Schichtbildung ziemlich stark von der Stellung des Thermoelementes ab. Bei meinen Versuchen war das Thermoelement durchweg $^1/_2$ cm vom Boden entfernt.

Beschreibung des Diagramm.

Ein Diagramm mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustand und mehreren Verbindungen ist ein ungewöhnlicher Fall. Ich fand in der Literatur ein Gegenstück zu meinem Diagramm Wismut-Mangan in dem von Isaak und Tammann ausgearbeiteten Diagramm der Eisen-Zinn-Legierungen.[1]) Auch hier handelt es sich um eine Mischungslücke, die sich aber nur über 39 Gewichtsprozente erstreckt und um mehrere Verbindungen. Das Diagramm Eisen-Zinn bot in bezug auf Feststellung der Zusammensetzung der Verbindungen ähnliche Schwierigkeiten, wie ich sie beim Diagramm Wismut-

[1]) *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 286.

Mangan fand. Seigerung und Umhüllung ließen auch hier die einzelnen Reaktionen niemals vollständig verlaufen. Beim Diagramm Wismut-Mangan kommen noch weitere Schwierigkeiten hinzu. Es fanden sich auf einzelnen Schliffen bei der nachfolgenden mikroskopischen Untersuchung Kristallarten, deren Auftreten auf den Abkühlungskurven der betreffenden Legierungen nicht ausgeprägt war.

Da die Mehrzahl der Schmelzen zweimal und dreimal hergestellt wurde, und die Abkühlungskurven nur geringe Differenzen aufwiesen, ist das Diagramm im wesentlichen sichergestellt.

Wismut und Mangan mischen sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen. Von 23—99.5% Mn erstreckt sich die Mischungslücke. Es bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die spezifisch leichtere aus fast reinem Mangan besteht.

Im Zustandsdiagramm handelt es sich um die Ausscheidung von 5 Kristallarten aus den Schmelzen. Aus den Schmelzen bis 0.5% Mn kristallisieren zuerst Bi-Kristalle; von 0.5—9% Mn scheidet sich primär die Verbindung I aus. Aus den Schmelzen zwischen 9 und 11% Mangan kristallisiert primär die Verbindung II und aus den Schmelzen von 11—20% Mn die Verbindung III. Bei höherem Mangangehalt als 23% bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die spezifisch leichtere reines Mangan mit Einschlüssen der unteren Schicht ist, während die untere Schicht nur bis 23% Mn enthält.

Fig. 1 auf S. 7 stellt das nach den Angaben der Tabelle 1 entworfene Diagramm der Wismut-Mangan-Legierungen dar. Die Kurve des Beginns der Kristallisation von Bi ist die Kurve $A\,B$.

Der eutektische Punkt B liegt etwa 6° tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Bi. Diese Erniedrigung ergibt sich als Mittel von 15 Bestimmungen. Die Konzentration des Punktes B wurde auf Grund mikroskopischer Beobachtungen zwischen 0.5 und 0.8% Mn gefunden. Die Kurve $B\,C$ ist durch mehrere Knicke auf den Abkühlungskurven annähernd festgelegt. Der Punkt C des Kurvenastes $B\,C$ ist dadurch bestimmt, daß er der Schnittpunkt der Horizontalen $C\,L$ mit $B\,C$ ist und daß in C die Haltezeiten der Horizontalen $C\,L$ Null werden. Er liegt ungefähr bei 9% Mn und 442°. Die Koordinaten des Punktes D ergeben sich in folgender Weise. Zieht man durch C und den einen auf dieser Kurve bestimmten Punkt eine Gerade, so liegt der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Horizontalen $D\,K$ bei 10.5% Mn. Ermittelt man D dagegen als denjenigen Punkt, bei dem die Zeitdauer der Kristallisation bei der

Temperatur der Geraden DK (597°) Null wird, so findet man den Mangangehalt zu 11.5%. D liegt also im Mittel bei 11% Mn und 597°. E und F wurden beide als Punkte der betreffenden Horizon-

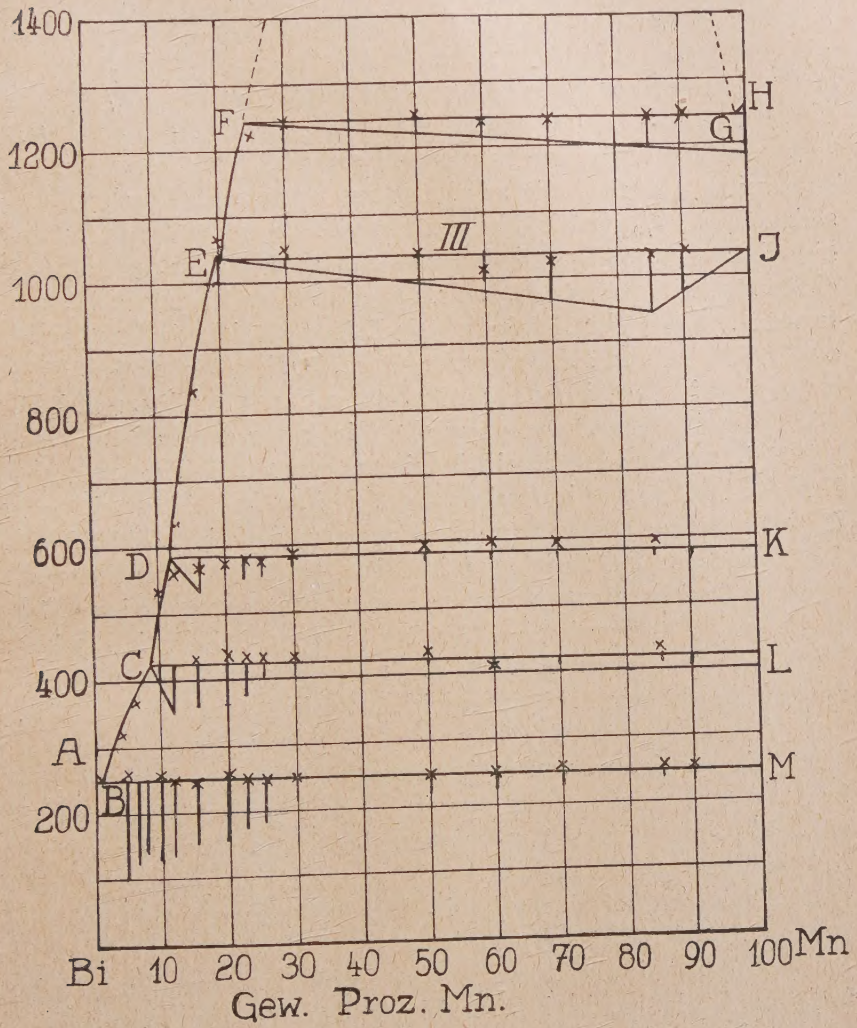

Fig. 1.

talen bestimmt, bei denen die Haltezeiten Null werden. E liegt bei 20% Mn und 1040 , F bei 23% Mn und 1252. Beim Überschreiten der Kurve EF treten merkbare Knicke auf den Abkühlungskurven nicht ein, weil diese Kurve sehr steil verläuft und

daher die Menge des Ausgeschiedenen sehr gering ist. Mit steigendem Mangangehalt verlaufen die Löslichkeitskurven der Wismut-Mangan-Kristallarten immer steiler und steiler, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist.

Das Diagramm wird von 5 Horizontalen durchsetzt. BM ist die eutektische Horizontale; sie liegt bei 259°. Die Haltezeiten nehmen mit steigendem Mangangehalt zunächst rasch ab; von 30% Mn an beobachtet man ein langsameres Abfallen. Für die Horizontale CL ergab sich im Mittel eine Temperatur von 442°. Man sieht hier die Haltezeiten zunächst mit zunehmendem Mangangehalt schnell ansteigen, bei 12% Mn ein Maximum erreichen, um zunächst schnell, hinterher langsam gegen Null abzufallen. Ich habe hier den Maßstab der Haltezeiten verdoppelt, um sie deutlicher im Diagramm hervortreten zu lassen. Für die Horizontale DK ergab sich die Temperatur als Mittelwert aus 10 Bestimmungen zu 597°. Der Maßstab der Haltezeiten ist das Vierfache des Maßstabes der Haltezeiten von BM. Mit steigendem Mangangehalt wächst die Dauer des Haltepunktes; bei 15% Mn erreicht sie ein Maximum, um dann langsam gegen Null abzunehmen. Die Horizontale EI liegt im Mittel bei 1043° (8 Bestimmungen). Das Maximum der Haltezeiten liegt bei 85% Mn. Die Horizontale FG findet man im Mittel bei 1252°. Der Schmelzpunkt des reinen Mangan wird also durch Zusatz von Wismut im Maximum um 13° erniedrigt. Im Punkte G schneidet die Löslichkeitskurve des Mangan HG die Gleichgewichtskurve der manganreichen Schicht mit der wismutreichen Schicht (punktierte Linie). Um die zum Punkt G gehörende Konzentration zu bestimmen wurde eine Legierung von 60% Mn auf 1300° erhitzt. Nachdem die Schmelze gut durchgerührt war und sich abgesetzt hatte, wurde durch ein Porzellanrohr 2 g der oberen Schicht abgesogen und eine Analyse derselben ausgeführt. Der Wismutgehalt der oberen Schicht ergab sich bei 1300° zu 0.5% Bi. Der Schmelzpunkt des Mangan wurde zu 1265° (Punkt H) bestimmt.

Der Kristallisationsvorgang aller Schmelzen von 99.5% bis 23% Mn ist in qualitativer Beziehung derselbe, nur quantitative Unterschiede treten auf. Es kristallisiert bei 1252° die obere Schicht mit 99.5% Mn. Bei nun folgender Abkühlung kann sich die untere Schicht leicht von der oberen trennen. Außerdem kann diese Trennung durch Gasblasen aus der unteren Schicht während ihrer Kristallisation noch begünstigt werden. Beide Umstände wirken dahin, daß das festgewordene Mangan für den folgenden Kristalli-

sationsverlauf nur zum Teil in Frage kommt. Bei 1043° wirkt die Schmelze mit 20% Mn auf das abgeschiedene Mangan und es entsteht hierbei eine neue Kristallart. Für diese Reaktion wird das Maximum der Haltezeiten bei 85% Mn gefunden. Es ist aber zu bedenken, daß dieses Maximum infolge der erwähnten mangelhaften Berührung zwischen dem ausgeschiedenen Mangan und der Schmelze zu höherem Mangangehalte verschoben ist. Durch Entziehung eines Teiles des Mangan wurden auch die Reaktionen bei tieferen Temperaturen von etwa 30—100% Mn stark beeinflußt. Zu erwähnen ist, daß man bei der Erstauung der Wismut-reichen Schmelzen eine starke Ausdehnung beobachtet, die häufig ein Springen des Schmelzrohres verursachte.

Die Punkte *C*, *D* und *E* und die in sie treffenden Horizontalen, bei deren Temperaturen sich auf den Abkühlungskurven mehr oder weniger deutliche Haltezeiten finden, weisen auf die Existenz von drei verschiedenen Kristallarten hin. Ob alle diese drei Kristallarten voneinander ihrer Zusammensetzung nach verschieden sind, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, da die Bestimmung ihrer Zusammensetzung auf Grund der thermischen Analyse in diesem ungewöhnlichen Falle nicht durchführbar ist.

Das Feingefüge der Legierungen.

Mit den Resultaten der thermischen Untersuchung stimmte das Feingefüge der Legierungen im wesentlichen überein.

Auf der Schliffebene der Legierung mit 0.5% Mn erkennt man primär ausgeschiedene Bi-Kristalle, zwischen denen im oberen Teile des Regulus ein Bi-reiches Eutektikum vorhanden ist. Die eutektischen Partien unterscheiden sich von denen des Wismut durch dunkele Pünktchen und kleine parallel angeordnete Stäbchen. Die Reguli von 0.8—8% Mn enthalten als primäre Ausscheidung eine Kristallart, die Ähnlichkeit mit Wetzsteinen hat und in allen folgenden Schliffen wieder vorkommt. Die Kristalle färben sich schnell an der Luft rötlichbraun und dunkeln langsam nach. Feuchte Luft begünstigt diese Färbung. Diese Kristalle entsprechen der Verbindung I des Diagramms. Die Wetzsteine enthalten oft kleine weiße Partikeln vom Aussehen des Wismut. Mit wachsendem Mangangehalt nimmt die Menge der Wetzsteinkristalle zu, sie werden größer und erhalten dendritische Anordnung. Um die Wetzsteine herum findet sich im oberen Teile des Regulus das Bi-reiche Eutektikum.

In dem Regulus mit 8% Mn tritt eine neue Kristallart auf. Es sind graue Tröpfchen, die sich besonders im oberen Teile der Reguli vorfinden. Diese Tröpfchen unterscheiden sich von denen des Mangan, die viel heller gefärbt sind als diese. Das Auftreten einer Kristallart in Form von Tröpfchen hat jetzt nichts mehr befremdendes, da man eine Reihe von Kristallen kennt, die bei höheren Temperaturen so weich werden, daß sie durch ihre Oberflächenspannung abgerundet werden zu Ellipsoiden oder wirklichen Kugeln. Ein Versuch Gleitebenen auf den Schliffflächen der Tropfen zu erzeugen, mißlang. Die grauen Tropfen sollten erst in Legierungen mit mehr als 9% Mn auftreten. Kleine Mengen derselben werden aber schon bei 8% Mn beobachtet. Wenn das spontane Kristallisationsvermögen einer Kristallart groß ist, so kann sich diese auch abscheiden unter Bedingungen, unter denen sie nicht mehr stabil ist, sondern eine andere Kristallart wie hier die Wetzsteine.

Von 12% Mn tritt eine neue Kristallart auf. Es sind dendritische graue Kreuzchen, die von den oben beschriebenen grauen Tropfen und Wetzsteinen umhüllt werden. Bei höheren Konzentrationen als 20% Mn enthalten diese Kreuzchen zuweilen einen hellen Kern, der manchmal die Form eines Kreuzes hat. Nach der Farbe dieses Einschlusses besteht derselbe aus Mangan. Es kommt nicht selten vor, daß ein Mangan-reicher Kristallit von einem Kreuzchen der Verbindung III umhüllt wird, dieses in einen grauen Tropfen eingebettet ist, den die Wetzsteine kranzartig umgeben. Die grauen Tröpfchen und die Wetzsteine bilden sich aber nicht nur an der Grenze der Kreuzchen, sondern entstehen nicht selten spontan in den Schmelzen. Auch beobachtet man häufig, daß ein Mangantropfen von keiner der drei Verbindungen umhüllt ist, sondern direkt von Wismut umgeben ist.

In einem Regulus mit 20% Mn wurde eine ihrem chemischen Verhalten nach den Wetzsteinen ähnliche säulenförmige Kristallart beobachtet, die sich aber schneller oxydiert als die Wetzsteine. Wenn die Wetzsteine rötlichbraun angelaufen sind, so ist die Kristallart schon schwarz. In der wismutreichen Schicht der Schmelzen von 25% Mn und 30% Mn fanden sich zuweilen Polyeder, die so wie jene Säulen ebenfalls schneller anlaufen als die Wetzsteine. Es wäre möglich, daß diese beiden Formen instabile Formen sind, die zu der Gruppe der Kristallite I gehören.

Alle Reguli mit mehr als 23% Mn zeigen im wesentlichen das-

selbe Bild. Sie bestehen aus zwei verschiedenen Schichten. Bei einem Regulus mit 25% Mn ist die obere Schicht deutlich zu erkennen. Mit wachsendem Mangangehalt nimmt ihre Menge zu und erfüllt bei 90% Mn $^9/_{10}$ des ganzen Regulus. An der Grenze der oberen und unteren Schicht findet sich häufig ein Hohlraum, und zwar ist die untere Schicht ausgehöhlt und die obere sitzt in ihr wie ein Kern in einer Schale.

Die Schlifffläche der oberen Schicht gleicht ganz der von aluminothermisch hergestelltem Mangan. An einzelnen Stellen derselben beobachtet man Tropfen und Einschlüsse, deren Struktur der unteren wismutreichen Schicht ähnlich ist. Deutlich treten die Wetzsteine und die Wismut-reiche Grundmasse hervor. Außerdem kommen noch breite Adern vor, die ebenfalls mit dem Stoff der unteren Schicht angefüllt sind.

Eigenschaften der Legierungen.

Betreffs ihrer Härte und ihrem Verhalten bei der Bearbeitung ist die obere Schicht dem Mangan ganz ähnlich, die untere Schicht dem Wismut. Die Reihenfolge der Härte der einzelnen Strukturelemente ist folgende: Am härtesten ist Mangan, erheblich weicher als Mangan sind die Kreuzchen der Verbindung III und die Tröpfchen der Verbindung II, die aber ihrerseits erheblich härter sind als Wismut, da sie beim Schleifen ins Relief kommen. Die Wetzsteine der Verbindung I sind ihrer Härte nach von Wismut nicht wesentlich verschieden.

Ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Luft nach ordnen sich die 5 Strukturelemente in folgender Reihe: Am leichtesten werden durch Luft oxydiert die Wetzsteine der Verbindung I. Diese Oxydation schreitet langsam weiter vor. Nach vierjährigem Liegen im Exsikkator waren die Wetzsteine schwarz geworden, während die anderen Kristallarten blank geblieben waren. Von den Legierungen, die Robert S. Williams im hiesigen Institut hergestellt hatte und die in der Laboratoriumsluft gelegen hatten, waren die mit mehr als 20% Mn zu einem blauschwarzen Pulver zerfallen, während die mit geringerem Mn-Gehalt sich ziemlich stark deformiert hatten. Ihre Schlifffläche hatte sich gewölbt und verzogen.

Bekanntlich entdeckte Heussler einen starken Ferromagnetismus bei Legierungen, deren Komponenten nur schwach paramagnetisch sind. Zu dieser Gruppe gehören auch die Mangan-Wismut-

Legierungen, welche kräftigen Magnetismus zeigen, obwohl ihre eine Komponente, das Wismut, sogar diamagnetisch ist.

Wedekind und Veit[1]) brannten eine Menge Manganthermit mit Wismut ab und fanden unter einem Mangan-Regulus einen Hohlraum, und in diesen hineinwachsend hatte sich auf dem Tiegelboden eine kristallinische Substanz gebildet, von der sie annahmen, daß sie aus dem Mangan-Regulus herauskristallisiert sei. Die Analyse dieser Kristalle ergab für sie die Formel: Bi-Mn mit 20.9% Mn. Es ist dies angenähert die Gesamtzusammensetzung der unteren Schicht *F* (Fig. 1).

Die Frage, welcher der drei gefundenen Kristallarten der Ferro-

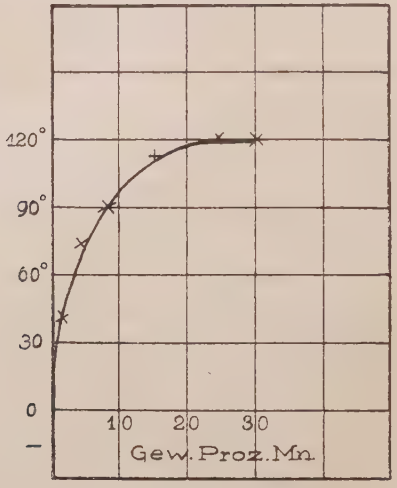

Fig. 2.

magnetismus zukommt, konnte in folgender Weise entschieden werden. Die maximalen Ablenkungswinkel, welche Legierungen von etwa 20 g bei einer auf einer Spitze frei schwebenden Magnetnadel erzeugten, sind in Fig. 2 in Abhängigkeit vom Mangangehalt der Legierungen dargestellt. Schätzt man die Menge der Wetzsteinkristalle in gleichen Gewichtsmengen der Schmelzen, so findet man, daß sie ziemlich proportional den dargestellten Ablenkungswinkeln ist. Hieraus folgt, daß der Ferromagnetismus der Verbindung I zukommt. Erhitzt man die Schmelzen von $^1/_2$—9% Mn, so verlieren sie ihren Magnetismus beim Überschreiten der Löslichkeitskurve *BC* (Fig. 1) der Wetzsteine. Beim Erhitzen der unteren Schicht mit

[1]) *Ber.* **44** (1911), 2663.

23% Mn, in der hauptsächlich die ferromagnetischen Wetzsteine enthalten sind, wird der Magnetismus in den Schmelzen von etwa 350° merklich schwächer und ist bei 440° vollständig verschwunden.

Der Ferromagnetismus ist also der Verbindung I eigentümlich. Die Frage, welche Formel dieser Kristallart zuzuschreiben ist, kann, wie erwähnt, nicht entschieden werden. Es wäre wohl möglich, daß ihr Mangangehalt geringer ist als er der Formel Bi-Mn entspricht.

II. Das Zustandsdiagramm und die Struktur der Mangan-Zink-Legierungen.

Das Zustandsdiagramm der Mangan-Zinklegierungen ist bisher nicht ausgearbeitet. Die Legierungen wurden aus Kahlbaumschen Zink und dem Mangan, das zur Darstellung der Mangan-Wismut-Legierungen verwandt wurde, hergestellt. Je 20 g wurden in Porzellanschmelzrohren im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen. Um homogene Reguli zu erhalten und nicht zu starken Abbrand zu haben, wurde folgendermaßen verfahren: Das Schmelzrohr wurde auf 500° erhitzt, das Zink eingetragen und in das geschmolzene Zink das Mangan in erbsengroßen Stücken gebracht. Das Mangan durfte nicht an die Oberfläche kommen, da es sonst leicht von einer Oxydhaut des Zink umhüllt wurde, die es von der Schmelze abschloß und dadurch die Auflösung verhinderte. Bei einer Temperatur oberhalb 850° sieht man aus dem Schmelzrohr weiße Nebel von Zinkoxyd aufsteigen. Wurden die Schmelzen längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so traten merkliche Verluste durch Verdampfung ein. Die Verluste betrugen in der Regel 1—2%; sie sind in der Tabelle und im Diagramm nicht in Rechnung gebracht. Erhitzt man die Schmelze, bis das Thermoelement in ihr die Temperatur 950° anzeigt, so wird in der Regel die Schmelze aus dem Rohr geschleudert, und die sich entwickelnden Dämpfe fangen Feuer. Die Legierungen von 30 und 40% Mn wurden 10 Minuten bei 750° unter lebhaftem Umrühren erhitzt. War noch nicht alles Mangan gelöst, so wurde der Regulus gepulvert und nochmals 10 Minuten bei 750° erhitzt. Ein zweimaliges Schmelzen genügte, um alles Mangan zu lösen. Die Abkühlungskurven wurden aufgenommen, wenn alles Mangan gelöst war.

Eine Legierung mit 50% Mn konnte nicht hergestellt werden, weil die Manganstücke bis zu dieser Konzentration bei 950° sich

nicht mehr vollständig lösten. Auch durch Einführen von Manganpulver in die Schmelzen von 40% gelang es nicht, zu einem homogenen Regulus zu gelangen. Wollte man Legierungen von 50 und mehr Prozent Mangan herstellen, so müßte man schon bei erhöhtem Druck arbeiten.

In Tabelle 2 sind die thermischen Daten eingetragen, reduziert auf die Skala des Luftthermometers. Die Abkühlungskurven von 0—11% Mn zeigen einen Knick und einen Haltepunkt, dessen Zeitdauer proportional mit abnehmendem Zinkgehalt abnimmt, um bei 11% Mn Null zu werden. Von 11—50% Mn beobachtet man ein Kristallisationsintervall. Die Temperaturen des Beginns der Kristalli-

Tabelle 2.

Gewichtsprozente		Ausscheidung einer Kristallart		Haltepunkt	
Mn	Zn	Beginn	Ende	Temp.	Zeit in Sek.
—	100	—	—	419	170
2.5	97.5	442	—	416	110
5	95	476	—	417	90
10	90	575	—	415	20
20	80	722	528	—	—
30	70	793	586	—	—
40	60	891	714	—	—
(50)	(50)	(900)	(740)	(—)	(—)

sation wurden auf den Abkühlungskurven gut ausgeprägt gefunden, während die Temperaturen des Endes der Kristallisation in der Regel den Erhitzungskurven entnommen sind.

In Fig. 3 ist auf Grund der thermischen Daten der Tabelle 2 das Diagramm der Mangan-Zinklegierungen bis zu einem Gehalt von 50% Mn gezeichnet. Durch Manganzusatz wird der Schmelzpunkt des Zink im Mittel um 3° erniedrigt. Der eutektische Punkt *B* liegt bei sehr geringem nicht näher bestimmten Mangangehalt und 416°. In *B* schneidet sich die Kurve des Beginns der Kristallisation von Zink mit der einer Reihe Mangan-Zinkmischkristalle. Das Mangan-ärmste Glied dieser Reihe ist der Mischkristall *C* mit 11% Mn. Ob diese Mischkristallreihe sich bis zum Mangan erstreckt, muß dahingestellt bleiben. Die Konzentration des Mangan-ärmsten Mischkristalls *C* ergibt sich aus den Zeitdauern der Haltepunkte bei 416° zu 11% Mn.

Man könnte glauben, daß ähnlich wie beim Diagramm Sb—Bi[1]) die hier auftretende Mischungslücke eine Folge von geringer Dif-

[1]) K. Hüttner und G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 131.

fusionsgeschwindigkeit bei 416° ist. Gegen diese Vermutung spricht aber die Tatsache, daß 12stündiges Tempern bei 400° die Legierungen mit 2.5, 5 und 10% Mn nicht merklich homogen-werden läßt.

Durch Ätzen mit einer Lösung von $^1/_2$ Mol HCl im Liter wird auf den Schliffebenen der Mangan-Zinklegierungen ihr Kleingefüge deutlich entwickelt. Das Zink oder die Zink-reichen Stellen werden schneller angegriffen als die Mangan-reichen Stellen; sie werden geschwärzt. In den Legierungen von 0—11% Mn sieht man die hellen primär ausgeschiedenen Mischkristalle *C* umgeben von dunkel geätztem

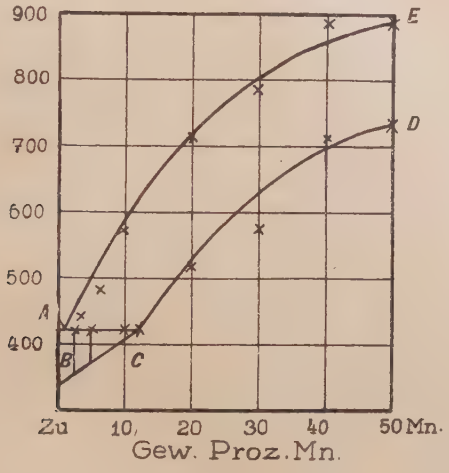

Fig. 3.

Zink. Legierungen mit mehr als 11% Mn besitzen das typische Feingefüge einer Mischkristallreihe. Ungetempert enthalten die Kristallite einen hellen Kern, umgeben von einer dunkeleren zinkreichen Schicht. Diese Konzentrationsdifferenzen verschwinden nach 12stündigem Tempern fast vollständig. Mit wachsendem Mangangehalt beobachtet man eine Vergrößerung des Korns in den Legierungen.

Durch Zusatz von 2% Mn wird das Zink härter und spröder. Der Regulus mit 20% Mn ist sehr spröde und brüchig. Er läßt sich nicht mehr in den Schraubstock einschrauben ohne zu zerbrechen. Die Härte nimmt mit steigendem Mangangehalt stark zu. Der Regulus von 30% Mn läßt sich schlecht feilen und der Regulus mit 40% Mn mußte auf der Karborundumscheibe angeschliffen werden; er hat nach der Mohschen Skala die Härte 5.

III. Die chemischen und galvanischen Einwirkungsgrenzen der Mangan-Silbermischkristalle.

Über das Zustandsdiagramm der Mangan-Silberlegierungen liegen Arbeiten von HINDRICHS[1]) und von ARRIVANT[2]) vor, nach denen bei den Mangan-Silberlegierungen eine Mischungslücke im flüssigen Zustande vorhanden ist. HINDRICHS fand schon bei 2% Mn manganreiche Tröpfchen und glaubte daher, daß sich die Mischungslücke von 2—90% Mn erstreckt. Er hatte aber die Mangan-armen Schmelzen zu kurze Zeit erhitzt oder ihre Temperatur nicht hinreichend gesteigert. Denn ARRIVANT zeigte, daß, wenn man diese Bedingungen einhält, man eine Mischkristallreihe von 0—20% Mn herstellen kann. Alle Abkühlungskurven aus diesem Konzentrationsbereich haben nur einen Haltepunkt, dessen Temperatur bei wachsendem Mangangehalt zuerst etwas abnimmt und dann ein wenig wächst.

Herstellung der Mangan-Silbermischkristalle.

Die Herstellung der entsprechenden Legierungen geschah folgendermaßen: Das Mangan, dessen Analyse auf S. 5 angegeben ist, und Silber wurden in Haldenwanger E_2-Rohren zusammengeschmolzen. Um das Mangan vollständig aufzulösen und damit die Entstehung von Mangan-reichen Tropfen, die schon HINDRICHS irregeführt hatten, zu vermeiden, wurden die Schmelzen auf 1300° erhitzt, stark umgerührt und nach ihrer Abkühlung auf etwa 1000° noch einmal unter gutem Umrühren bis auf 1300° erhitzt. Die Verluste durch Abbrand und Oxydation betrugen durchweg 0.5%, und zwar dürfte sich der Verlust auf beide Komponenten gleichmäßig verteilen, da das Mangan so leicht oxydiert und das Silber bei dieser Temperatur schon etwas flüchtig ist. In den Schmelzröhren bildete sich über der Schmelze ein rotbrauner Anflug, der beim Schmelzen von Mangan oder der Mangan-Wismutlegierungen nicht beobachtet wurde.

Beim Ätzen mit konzentrierter Salzsäure beobachtet man, falls die Schmelze nicht gut durchgerührt war, Bildung von Mangan-reichen Tropfen im oberen Teil des Regulus. Ist aber die Tropfenbildung vermieden, so werden die Mangan-ärmeren Glieder der

[1]) *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 437.
[2]) *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 193.

Mischkristallreihe durch konzentrierte Salzsäure nicht angegriffen, wie Arrivant angegeben hatte. Die Frage, ob die Mischkristalle homogen sind, läßt sich durch Ätzen mit Goldchlorid entscheiden. Hat dies Ätzmittel eine halbe Minute auf die Schlifffläche gewirkt, so beobachtet man bei ungetemperten Legierungen an einzelnen Stellen ein Netz von Polyedern, die am Rande eine stärkere Goldausscheidung aufweisen als in der Mitte. Waren dagegen die Reguli 12 Stunden bei 920° getempert, so beobachtet man nach der Ätzung eine gleichmäßige Verteilung des niedergeschlagenen Goldes. Die getemperten Reguli wurden zu dünnen Blechen ausgewalzt, wobei die Bleche mit 0.26 und 0.28 Mol. Mn blätterten und brachen. Die Farbe der Bleche mit 0.22—0.28 Mn ist im Vergleich zum Silberblech, das weiß erscheint, bläulichweiß. Um die gewalzten Legierungen in den weichen Zustand überzuführen, wurde ein Teil von ihnen nochmals 8 Stunden bei 850° getempert. Die Plättchen waren in Asbestpapier eingewickelt und wurden im H_2-Strom erhitzt. Nach dem Erkalten waren sie mit einer grünlichen, glasurähnlichen Schicht bedeckt. Es waren also geringe Manganmengen aus den Legierungen ausgetreten. Infolgedessen war zu erwarten, daß ihre Oberfläche Mangan-ärmer als ihr Inneres war, wie daraus hervorgeht, daß auf die Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mn, von denen die grünliche Schicht vorsichtig entfernt war, Ag_2SO_4 nicht einwirkte, während nach dem Abschmirgeln dieser Fläche eine solche Einwirkung stattfand, ebenso wie auf die Plättchen im harten Zustande. Es ist mir also nicht gelungen, die Silber-Mangan-Legierungen in weichem Zustande mit einer unveränderten natürlichen Oberfläche herzustellen.

Zwei Arten von Silber-Manganplättchen standen zur Untersuchung zur Verfügung. Die erste Reihe war in hartem Zustande. Diese Plättchen waren aus getemperten Legierungen durch Walzen hergestellt. Die zweite Reihe waren gewalzte Plättchen, die nochmals getempert waren. Sie wurden wegen des geringen Manganverlustes ihrer Oberfläche abgeschmirgelt und werden im folgenden als „abgeschmirgelte" Plättchen bezeichnet.

Nach der Einwage war die Zusammensetzung der Plättchen folgende:

0.22	0.24	0.26	0.28 Mol Mn
12.6	13.9	15.18	16.5% Mn

Zur Kontrolle wurde eine Bestimmung des Silbergehaltes im Plättchen mit 0.24 und 0.26 Mol Mangan ausgeführt. Berücksichtigt

man den Al- und Fe-Gehalt des Mangan und betrachtet diese drei Metalle als aktiv, so ergibt sich aus dieser Analyse für das Plättchen mit 0.24 Mn ein Gehalt von 0.240 für das Plättchen mit 0.26 Mn ein Gehalt von 0.259 Mol aktiven Metalls. Der Abkürzung wegen wird im folgenden nur von dem Mangangehalt der Legierungen die Rede sein.

Zur Feststellung der chemischen Resistenzgrenzen kann man auf Grund der galvanischen Spannungsreihe folgende Reaktionen auswählen. Die galvanische Spannungsreihe ist folgende:

Au, Pd, Ag, Cu, H, Pb, Tl, Cd, Zn, Mn.

Die Metalle, welche zwischen Mn und Ag stehen, müssen also, wenn die Resistenzgrenze bei $^3/_4$ Mol Ag liegt, von den silberärmeren Mischkristallen gefällt werden, während die silberreicheren Mischkristalle nur die Metalle, welche edler sind als Silber, fällen sollten.

Chemische Resistenzgrenzen.

1. Einwirkung von Silbersalzen.

a) Gesättigte Lösung von Ag_2SO_4.

Bringt man die harten Plättchen in eine gesättigte Lösung von Ag_2SO_4 hinein, so sieht man sofort auf den Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mn einen grauen Hauch von Silber, der sich nach einem Tage verstärkt. Nach einer Woche zeigten die Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mol Mn einen grauen Überzug, der sich in einem Monat nicht mehr änderte. Aber auch das Plättchen mit 0.24 Mol Mn war nach Verlauf einer Woche ein wenig verändert. Auf der blanken Oberfläche waren dunkele Streifen und Punkte zu beobachten, während das Plättchen 0.22 Mn unverändert geblieben war. Bei den geschmirgelten Plättchen war im Laufe eines Monates keine Veränderung derselben mit 0.22 und 0.24 Mn, wohl aber sofort eine Veränderung auf den Plättchen mit 0.26 Mol Mn zu bemerken. Nach 5 Monaten war auch das Plättchen mit 0.22 und 0.24 Mn schwach verändert, indem auf ihm rötliche Flecken entstanden waren. Da Silber in einer Silbersalzlösung nicht unlöslich ist[1]), so ist wohl im Laufe der Zeit ein wenig Silber in Lösung gegangen und dadurch Mangan an die Oberfläche gekommen, welches seinerseits Silber gefällt hat.

b) $^1/_{10}$ Mol $AgNO_3$-Lösung.

Nachdem die Lösung drei Tage auf die Plättchen gewirkt hatte, zeigte das harte Plättchen mit 0.28 Mn schwarze Streifen und Punkte

[1]) E. Bose, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14** (1903), 315.

niedergeschlagenen Silbers, die bei dem Plättchen mit 0.26 Mn in geringerer Anzahl vorhanden waren. Nach drei Tagen waren die Plättchen mit 0.22 Mn und 0.24 Mn noch unverändert, während nach einer Woche auch das Plättchen mit 0.24 Mn sich ein wenig dunkel gefärbt hatte. An den geschmirgelten Plättchen beobachtet man nach 5 Monaten, daß das Plättchen mit 0.24 Mn schwach dunkel gefärbt ist, während 0.26 Mol Mn sich mit einem rotbraunen Hauch bedeckt hat, der von schwarzen Streifen und Punkten reichlich durchsetzt ist.

2. Einwirkung von Cu-Salzlösungen auf die Mangan-Silbermischkristalle.

a) Kupferazetatlösung gesättigt.

Sofort nach dem Einbringen der Plättchen in diese Lösung bedeckten sich die harten Plättchen sowie die geschmirgelten Plättchen 0.26 und 0.28 Mn mit einem roten Überzug, der allerdings nicht ganz gleichmäßig war. Die Plättchen mit 0.22 und 0.24 Mol Mn waren nach Verlauf von 5 Monaten gänzlich unverändert, während sich die Kupferabscheidung auf den anderen Plättchen ein wenig vermehrt hatte.

b) $^1/_4$ Mol $CuSO_4$ im Liter.

Die geschmirgelten und polierten Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mn bedeckten sich in der Lösung sofort mit einem rötlichen gleichmäßigen Überzug. Die Plättchen mit 0.22 und 0.24 Mn blieben unverändert. Nach Verlauf von drei Tagen hatten die Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mol Mn den rötlichen Hauch wieder verloren. Ähnliches beobachtet man auch in einer $Cu(NO_3)_2$-Lösung. Die Kupferabscheidung ist in diesem Falle aber nicht so deutlich, und schon nach einem Tage sind die Plättchen mit mehr als 0.25 Mn wieder weiß. In beiden Fällen handelt es sich um Wiederauflösung des niedergeschlagenen Kupfers unter Bildung des entsprechenden Kupfersalzes.[1])

3. Einwirkung von Säuren auf die Mangan-Silbermischkristalle.

Setzte man zu den Plättchen eine Lösung von $^1/_{20}$ H_2SO_4 oder $^1/_{10}$ HCl, so entwickelten die Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mol Mn lebhaft Wasserstoff. Das Aufsteigen von Gasblasen war noch am folgenden Tage zu beobachten. Das Plättchen mit 0.24 Mol Mn ent-

[1]) Berzelius, Lehrb. d. Chemie. 3. Aufl., IV, 562 (1835). F. Förster u. O. Seidel; *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 106.

wickelte im Anfang auch ein wenig Wasserstoff, doch waren schon nach einer Stunde keine Gasblasen mehr zu beobachten. An dem Plättchen mit 0.22 Mn trat nicht merkliche H_2-Entwicklung auf. Die Wasserstoffentwicklung an dem Plättchen mit 0.24 Mn ist wohl auf geringe Inhomogenität desselben zurückzuführen.

Diese Beobachtungen stehen mit den Angaben von Arrivant, daß Salzsäure auf die Mischkristalle ohne Einwirkung ist, im Widerspruch, sofern sie die Legierungen von 0.25—0.33 Mol Mn treffen. Es ist aber sehr wohl zu verstehen, daß Arrivant die Mischkristallreihe für resistent gegenüber der Einwirkung von Salzsäure hielt; denn die Mischkristalle mit weniger als 0.25 Mol Mn sind es in der Tat und die Mischkristalle mit mehr als 0.25 Mol Mn werden nur ein wenig angegriffen. Arrivant hat den gesättigten Mischkristall oder die Verbindung Ag_2Mn durch Behandeln der silberreichen Schicht seiner Reguli mit Säuren hergestellt. Der Rückstand enthielt einen Mangangehalt von 21.4 bzw. 21.05% Mn. Dieser Mangangehalt ist etwas höher als er der Formel Ag_2Mn (20.1% Mn) entspricht, weil das aus der unteren Schicht sich ausscheidende Mangan sich nicht vollständig von dieser Schicht trennt.

4. Einwirkung von Blei-, Zink-, Zinn-, Cadmium- und Thallium-Salzen auf die Mangan-Silbermischkristalle.

Die Einwirkung dieser Salzlösungen ist im Vergleich zu den oben erwähnten Silber- und Kupfersalzen bedeutend langsamer und schwächer.

Am besten zeigt sich die Grenze, wenn man die Plättchen mit $^1/_4$ $CdSO_4$-Lösung behandelt. Nach zweitägiger Einwirkung haben die Plättchen mit 0.26 und 0.28 Mol Mn einen graugelblichen Anflug bekommen, der sich im Verlauf von einem Monat noch verstärkt, während die Plättchen mit 0.22 und 0.24 Mn gänzlich unverändert bleiben. Ähnlich ist die Einwirkung einer Lösung von $SnCl_2 + HCl$. Nach zwei Tagen beobachtet man auf den Plättchen mit mehr als 0.25 Mol Mn einige dunkele Streifen, auch hatten sie sich gelb gefärbt, während die Plättchen mit weniger als 0.25 Mol Mn unverändert sind. Nach einem Monat ist die Grenze nicht mehr so deutlich; denn auch das Plättchen mit 0.24 Mol Mn hat sich gelblich gefärbt. Diese Färbungen der Plättchen dürften wohl eine Wirkung der in der Lösung enthaltenen Salzsäure sein.

Gesättigte Lösungen von $PbCl_2$, Tl_2SO_4, $ZnSO_4$ wirken sehr langsam auf die Plättchen mit mehr als 0.25 Mol Mn. Nach zwei Tagen tritt ein geringer Unterschied im Aussehen der Plättchen mit

0.22 und 0.24 Mol Mn einerseits und den mit 0.26 und 0.28 Mn anderseits auf. Diese sind im allgemeinen matter und im Falle des $PbCl_2$ haben sich schwache graue Streifen gebildet, während die mit 0.22 und 0.24 Mol Mn blank geblieben sind. Nach einem und auch nach 5 Monaten war bei all diesen Agenzien der Unterschied im Aussehen der Plättchen mit mehr als 0.25 Mol Mn und mit weniger als 0.25 Mol Mn nicht deutlicher geworden. Nur in der $CdSO_4$-Lösung der Blättchen mit mehr als 0.25 Mn hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, während die Lösung über den Plättchen mit weniger als 0.25 Mn vollständig klar geblieben war. Es war also deutlich Mn aus den Plättchen mit mehr als 0.25 Mol Mn ausgetreten, was sowohl an der Bildung des Niederschlages als an seiner gelben Farbe zu erkennen ist.

Läßt man diese Agenzien bei 100° auf die Plättchen wirken, so treten die beschriebenen Veränderungen der Plättchen mit mehr als 0.25 Mn nicht schneller ein.

5. Agenzien, bei denen durch Nebenreaktionen die Schärfe der Einwirkungsgrenze verwischt wird.

Ammoniakalische Silber- und Kupfersalzlösungen zeigen bei ihrer Einwirkung auf die Plättchen keine Einwirkungsgrenzen. Der Grund hierfür liegt in der Löslichkeit von Silber in lufthaltigen Lösungen von Ammoniak. 5 g Silberdraht von 0.5 mm Durchmesser wurden in 20 ccm konzentrierten Ammoniak gebracht und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Setzte man dann Na_2S zu dem Ammoniak, so trat eine Braunfärbung der Lösung ein. Aber auch Mangan löste sich aus den Mangan-Silberlegierungen in Ammoniak. Es setzt sich als braunschwarzer Niederschlag hauptsächlich an den Wänden der Probiergläser ab. Die Plättchen bedecken sich in einer ammoniakalischen Silberlösung alle mit einem gelblichen Überzug von Manganoxydhydrat. Bei der entsprechenden Kupferlösung tritt dadurch, daß der Oberfläche Silber entzogen wird, auf allen Plättchen eine Cu-Fällung ein, die allerdings bei den Plättchen mit mehr als 0.25 Mol Mn schneller und stärker auftritt.

Setzt man $CuCl_2$ zu den Plättchen mit 0.22—0.28 Mn, so beobachtet man nach zwei Tagen, daß sich alle Plättchen mit einer Haut von AgCl überzogen haben.[1])

[1]) In einer Lösung von $AuCl_3$ oder $PdCl_2$ bedecken sich die Plättchen 0.22—0.28 Mn alle mit einem braunen oder grauen Hauch von Au bzw. Pd. Ebenfalls gleichmäßig auf alle Plättchen wirkt eine Lösung von Na_2S + S; sie sind nach Verlauf eines Tages alle geschwärzt.

Tabelle 3.

	Lösung	0.22 Mn	0.24 Mn	0.26 Mn	0.28 Mn
1	Ag_2SO_4	—	— n. 1 Mon. +	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
2	$AgNO_3$	—	— n. 1 Mon. +	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
3	Cu-Acetat	—	—	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
4	$CuSO_4$	—	—	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
5	H_2SO_4	—	—	+ n. 5 Min.	+ n. 5 Min.
6	$CdSO_4$	—	—	+ n. 2 Tagen	+ n. 2 Tagen
7	$ZnSO_4$	—	—	(+) n. 14 Tagen	(+) n. 14 Tagen
8	Te_2SO_4	—	—	(+) n. 14 Tagen	(+) n. 14 Tagen
9	$PbCl_2$	—	—	(+) n. 2 Tagen	+ n. 2 Tagen

Zum Schluß habe ich in Tabelle 3 eine Übersicht über die Einwirkung der einzelnen chemischen Agenzien auf die Mangan-Silbermischkristalle gegeben. Die Kreuze deuten an, daß eine deutliche Einwirkung beobachtet wurde. Hinter den Kreuzen ist jedesmal die Zeit angegeben, nach der die Veränderung des Plättchens beobachtet wurde. Ein eingeklammertes Kreuz bedeutet, daß die Veränderung der Plättchen nur gering ist. Die Striche zeigen an, daß das Plättchen gänzlich unverändert ist.

Die galvanische Resistenzgrenze.

Um die galvanische Grenze festzustellen, wurden zwei Beobachtungsreihen angestellt:

1. Messung der Spannung von Elementen

$$Ag \mid 0.25 \text{ Mol } Mn\,SO_4 \mid AgMn_x$$

am Elektrometer.

2. Messung der Spannung von Elementen

$Ag \mid Ag_2SO_4$ gesättigt $\mid 0.25$ Mol $K_2SO_4 \mid 0.25$ Mol $Mn\,SO_4 \mid AgMn_x$

nach der Kompensationsmethode Poggendorffs.

Tabelle 4.

Legierung	Spannung nach 5 Min.	2 Std.	14 Std.	50 Std.	70 Std.
0.24 Mn	445 M. Volt	90 M. Volt	0.1 M. Volt	1.5 M. Volt	1.5 M. Volt
0.26 Mn	265 „ „	92 „ „	110 „ „	90 „ „	80 „ „
0.28 Mn	235 „ „	80 „ „	80 „ „	80 „ „	60 „ „

In Tabelle 4 sind die nach Methode 1 beobachteten Spannungen der harten Legierungen gegen eine harte Silberelektrode in Millivolt angegeben. Die Legierungselektrode war in allen Fällen der negative Pol. Die erste Messung nach 5 Minuten ergab ziemlich hohe Spannungen, die aber mit der Zeit sich verkleinerten. Es mögen Fremdkörper von den Elektroden durch Einwirkung der Lösung entfernt worden sein. Nach 14 und mehr Stunden ändert sich die Spannung nicht mehr erheblich. Wie man sieht, ist die Spannung der Legierung mit 0.24 Mol Mn fast die des Silbers, während die Spannungen der Mangan-reicheren Legierungen noch einen erheblichen Wert haben. Es tritt also bei 0.25 Mol Mn eine erhebliche Spannungszunahme auf. Die Spannung von Silber gegen Mangan in unsern Elementen sollte etwa 1.8 Volt betragen[1]) und die Spannungen der Legierungen mit mehr als 0.25 Mol Mn sollten ebenfalls diesen Wert haben. Doch wird dieser Wert noch lange nicht erreicht, weil das in der Legierung atomistisch verteilte Mangan zu tief in der Oberfläche sitzt. Infolgedessen wird der größte Teil des Stroms vom Silber abgefangen.

Tabelle 5.

Mn-Gehalt in Mol	n. 5 Minuten	n. 3 Stunden	n. 3 Tagen
0.22	0.38 Volt	0.4 Volt	0.3 Volt
0.24	0.51 „	0.5 „	0.4 „
0.26	1.02 „	1.02 „	1.10 „
0.28	0.72 „	0.8 „	0.9 „

Bei der Messung der Spannung am Elektrometer befinden sich die Elektroden in einem gewissen Ruhezustande. Bei der Messung nach der Kompensationsmethode wird dieser Zustand durch den Kompensationsstrom gestört; es wird den Legierungselektroden Silber entzogen, und infolgedessen kommt vorher geschützt gewesenes Mangan an die Oberfläche. Es ist also zu erwarten, daß bei Spannungsmessungen nach der Kompensationsmethode die Spannung recht erheblich schwanken wird, je nachdem, um wieviel man bei der Messung überkompensiert hat. In der Tabelle 5 sind die Resultate solcher Messungen aufgeführt. Die Elektroden waren in demselben Zustande, wie sie auch zur Messung am Elektrometer verwandt wurden. Wie zu erwarten ist, ist der absolute Betrag der

[1]) F. Förster, *Elektrochemie*, 2. Aufl., 1915, S. 150.

Spannung recht veränderlich, doch erkennt man deutlich, daß zwischen 0.24 und 0.26 Mn eine erhebliche Spannungszunahme stattfindet.

Die Frage, ob das Mangan in den Mischkristallen mit mehr als 0.25 Mn die Spannung des reinen Mangan zeigt, ist daher nicht zu entscheiden, weil sich eine Legierungsoberfläche unveränderlicher Zusammensetzung, die dem atomistischen Aufbau des Mischkristalls entspricht, nicht dauernd erhält, sondern beständig manganärmer wird und sich daher immer mehr in ihrer Spannung dem reinen Silber nähert. Wohl aber kann man ihrer Entscheidung sich nähern, wenn man das chemische Verhalten der Mischkristalle mit mehr als 0.25 Mn berücksichtigt. Wie erwähnt ist die Fällung von Cd aus der $CdSO_4$-Lösung deutlich und auch eine Zn-Fällung scheint durch sie stattzufinden. Dementsprechend wäre, da das Zink dem Mangan in der Spannungsreihe benachbart ist, es sehr wahrscheinlich, daß Mangan in diesen Legierungen wirklich die Spannung des reinen Mangan zeigt. Dann aber wäre kein Grund vorhanden, den gesättigten Mischkristall, dessen Zusammensetzung allerdings sehr nahe der Formel Ag_2Mn entspricht, als Mangan-Silber-Verbindung aufzufassen. Dieses Resultat steht auch mit folgender Überlegung in Einklang:

Das Gitter dieser Mischkristalle ist das 14-Punktgitter. Würde man in diesen Mischkristallen zwischen gebundenen und freien Silberatomen zu unterscheiden haben, so könnte eine normale Verteilung der drei Atomarten des Gitters sich nicht herstellen. Infolgedessen könnte sich auch entsprechend den Erfahrungen von G. Tammann an den ternären Kupfer-Silber-Gold-Mischkristallen[1]) eine scharfe Resistenzgrenze nicht einstellen, sondern es müßten undeutliche über längere Konzentrationsintervalle sich erstreckende Einwirkungsgrenzen auftreten.

Mit dem Resultat der Spannungsmessung von Arrivant an den Mangan-Silber-Legierungen stehen meine Befunde nicht in Einklang. Arrivant fand, daß mit wachsendem Mangangehalt die Spannung von reinem Silber bis zur Zusammensetzung Ag_2Mn (20.1% Mn) stetig zunimmt und bei diesem Wert plötzlich ansteigt. Die stetige Zunahme der Spannung von 0 bis 0.25 Mn ist wohl einer nicht hinreichenden Homogenität der von Arrivant

[1]) Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1917. S. 373.

untersuchten Legierungen zuzuschreiben. Daß die größeren Spannungszunahme erst bei 0.33 Mn eintreten soll, beruht auf einer Suggestion Arrivants durch das von ihm festgestellte Zustandsdiagramm.

Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Professor Dr. Tammann für seine Unterstützung bei Abfassung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Paul Friedrich Gustav Siebe, wurde am 24. April 1892 zu Bevensen, Kreis Uelzen (Hann.) als Sohn des Rektor Siebe und seiner Frau Berta, geb. Mielenhausen, geboren. Bis zu meinem 14. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule meines Heimatsortes. Ostern 1906 kam ich auf das Gymnasium Johanneum zu Lüneburg, das ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte auf den Universitäten München und Göttingen Physik, Chemie, Physikalische Chemie.

Durch den Krieg mußte ich mein Studium unterbrechen. Ich trat im August 1914 als Kriegsfreiwilliger ein und wurde erst im Dezember 1918 entlassen. Ich machte unter anderen die Schlacht an der Yser 1914, die Ypern-Offensive 1915, die Schlachten um Luck (Wolhynien) im Juni und Oktober 1916 und die Aisne-Schlacht im April 1917 mit. Ich wurde zweimal verwundet. Die Zeit meiner Genesung nach meiner zweiten Verwundung und den anschließenden Aufenthalt in der Garnison Göttingen durfte ich Dank dem Entgegenkommen von Herrn Geh. Reg.-Rat Tammann benutzen, um meine im Sommersemester 1914 begonnene Doktorarbeit abzuschließen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich u. a. die Vorlesungen und Übungen folgender Herren:

In München: v. Baeyer, Röntgen, Hartogs, Wieland.

In Göttingen: Tammann, Wallach, Riecke, Coehn, Zsigmondy, Vogel, Kötz, Borsche, Prandtl, Hilbert.

Allen meinen Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.